

GALVANNEALED STEEL PLATE

Publication number: JP8333669
Publication date: 1996-12-17
Inventor: NAKAMORI TOSHIO; MIKI KEIJI
Applicant: SUMITOMO METAL IND
Classification:
- International: C23C2/26; C23C2/28; C23C2/26; C23C2/28; (IPC1-7): C23C2/26; C23C2/26
- European:
Application number: JP19950140178 19950607
Priority number(s): JP19950140178 19950607

JP PATENT 2976845

[Report a data error here](#)**Abstract of JP8333669**

PURPOSE: To produce a galvannealed steel plate improved in the adhesion of a plating film using a steel plate contg. P as a base metal. **CONSTITUTION:** The surface of a steel plate contg., by weight, 0.02 to 0.20% P is applied with a galvannealing film contg. 0.2 to 0.5% Al, and the roughness R2 of the steel surface after the removal of the plating film satisfies $12 \geq R2 \geq 0.0075 \cdot Sm + 6.7$ (where R2 : ten point average roughness and Sm : the average interval of ruggedness). Thus, the galvannealed steel plate using an inexpensive high P high tensile strength steel plate can be made the most of.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-333669

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl. ⁶ C 23 C 2/28 2/26	識別記号 C 23 C	応内整理番号 2/28 2/26	F I	技術表示箇所
--	----------------	------------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平7-140178	(71)出願人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日 平成7年(1995)6月7日	(72)発明者 中森 俊夫 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
	(72)発明者 三木 啓司 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
	(74)代理人 弁理士 森 道雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57)【要約】

【目的】Pを含む鋼板を母材とするめっき被膜の密着性を向上させた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の提供。

【構成】重量%でP:0.02~0.20%を含む鋼板の表面に、A1を0.2~0.5%を含む合金化溶融亜鉛めっき被膜を有し、かつそのめっき被膜除去後の鋼表面の粗さR_zが

$$12 \geq R_z \geq 0.0075 \cdot S_a + 6.7$$

を満足することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。(ただし、R_z:十点平均粗さ、S_a:凹凸の平均間隔)

【効果】低コストの高P高張力鋼板をもちいた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が活用可能になる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%でP:0.02~0.20%を含む鋼板の表面に、A1を0.2~0.5%を含む合金化溶融亜鉛めっき被膜を有し、かつそのめっき被膜除去後の鋼表面の粗さR_aが

$$12 \geq R_a \geq 0.0075 \cdot S_a + 6.7$$

を満足することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。(ただし、R_a(μm):十点平均粗さ、S_a(μm):凹凸の平均間隔)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、めっき被膜と母材鋼板との密着性に優れ、特に家電用塗装鋼板、自動車用鋼板として好適な合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、家電、建材、及び自動車の産業分野においては亜鉛系のめっき鋼板が大量に使用されているが、とりわけ、防錆機能、溶接性、塗装後の性能、経済性等に優れる合金化溶融亜鉛めっき鋼板が広く用いられている。

【0003】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、Znのめっき被膜中に少量のFeを合金させるとその塗料密着性が向上し、腐食電位がZnに比べて貴で適度な犠牲防食作用を有するようになることを活用したものである。ここに溶接性および塗装後の耐食性が格段に向上し、しかも溶融めっきに連続させた工程で、安価に合金化することができる点から、自動車に多用されている。

【0004】この合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、連続的に溶融亜鉛めっきを施した鋼板を、引き続き合金化用熱処理炉で480~600℃の鋼板温度にて3~30秒加熱保持し、付着したZnめっき被膜に母板のFeを拡散させ、Fe-Zn合金に変化させることにより製造される。できあがった鋼板のめっき被膜はFe-Znの金属間化合物からなり、被膜層中の平均Fe濃度は多くの場合、7~12重量%程度である。

【0005】めっき被膜のZnとしての付着量は片面当たり25~70g/m²程度であるが、この範囲より少ないものは通常の手段では製造することが難しく、またこの範囲を上回るものはめっき被膜の耐パウダリング性を劣化させる。パウダリングとは、成形加工時に被膜の一部が粉末状になって剥離する現象で、防錆能の低下を生じるばかりでなく、プレス成形時の製品表面疵発生の原因となる。パウダリングの防止に対して、めっき被膜中のA1を若干増加させることも有効とされている。溶融亜鉛めっきのめっき浴中には、溶融亜鉛めっき被膜の密着性を向上させ、また操業中の浴のドロス発生の抑制に効果があるため、通常0.08~0.11%程度の少量のA1が添加される。めっき被膜中には、浴中のA1が1.5~3倍程度濃化する傾向があり、0.12~0.2%程度になる。

【0006】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は前述のように

塗装性や耐食性にすぐれているが、そのめっき被膜が加工性に劣る金属間化合物であるため、変形の仕方や応力の加わる状況により、めっき被膜と鋼板との界面(以下「めっき被膜/鋼界面」と記す)で剥離することがある。ことに自動車外板の外側に合金化溶融めっき被膜を持ってくると、その上に合計で100μm程度の塗装が施されるが、寒冷地で走行中に石跳ねなどによる衝撃を受けた場合、塗膜の損傷に伴ってめっき被膜/鋼界面で剥離を生じ、外観の悪化ばかりでなく耐食性も損なうことになる。つまり耐チッピング性が劣ってくる。

【0007】このような合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき被膜/鋼界面の密着性劣化に対し、鋼中のPが影響をおよぼすとして、例えば、特開平6-41707号公報および特開平6-81099号公報には、鋼板中のP含有量を制限してその改善を図った発明が提示されている。すなわち、鋼中のPは密着性を大きく劣化させるのである。

【0008】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の母材には、従来低炭素のリムド鋼やA1キルド鋼が用いられることが多かった。しかし、近年、特に自動車車体への適用が増すにつれて、深絞り性が要求されることが多くなったため、IF鋼(InterstitialFree鋼)と呼ばれる極低炭素鋼が使用される場合も増加している。そして、車体の高強度化や軽量化の目的で、鋼板の強度を向上させるためにコスト的に有利なPを添加した鋼板も大量に使用されるようになってきた。

【0009】しかしながら、前述のように合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合、P添加鋼は耐チッピング性や界面密着性が十分でない場合もあるという問題点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、鋼中にPが多く存在するとめっき被膜の密着強度が低下するため、P添加高強度鋼を母板に用いると、めっき被膜の密着性が劣るという難点があった。これに対し、本発明は経済的な強化元素であるPを含有し、かつ、被膜の密着性のすぐれた合金化溶融亜鉛めっき高強度鋼板を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、合金化溶融亜鉛めっき鋼板にて、母材鋼板中のP含有量が0.02%未満であればめっき被膜の密着強度は確保できるが、0.02%以上、特に0.03%以上になると被膜の密着強度が大きく低下する原因について、種々検討をおこなった。その結果では、P含有量の増加は、合金化処理後のめっき被膜/鋼界面を平坦化させてその密着力を低下させるばかりでなく、界面そのものの強度を下げ、被膜の密着強度を低下させると推定された。

【0012】合金化処理過程で、めっき被膜/鋼界面に金属間化合物のT相が形成される際に、母材鋼板の表面に存在する鋼の金属結晶のそれぞれが凹状に侵食される

界面の形状を損なうことなくめっき層のみを除去するには、濃度約10重量%の塩酸に適当な塩酸用のインヒビターを加えた溶液に浸漬することによって容易に実施できる。

【0024】次に本発明の鋼に関して好ましい母材鋼板の化学組成、および製造条件を説明する。

【0025】母材のC含有量は0.01%以下が望ましい。これは、C含有量が低いほどFeとZnの境界面における合金化反応をミクロ的に不均一にさせ、めっき被膜/鋼界面を粗くできるためである。また一般的に、C量が高くてよければ、強度向上の目的にP含有量を増す必要はない。しかしながら、溶融亜鉛めっき工程の急熱急冷の焼鈍過程にて、深絞り性など母材鋼板の良好なプレス加工性を得、かつ耐時効性もよくしようとすれば、0.01%以下の極低炭素鋼にせざるを得ず、この極低炭素鋼にてプレス加工性を阻害することなく強度を高めるには、Pの添加が極めて効果的である。

【0026】Siは極低炭素鋼において強度向上に有効であり、必要に応じて添加してもよい。しかし、母材鋼板の表面性状を劣化させ、不めっき部分を生じさせたりするので、添加する場合は多くても0.25%以下の含有にとどめることが望ましい。

【0027】Mnは、不可避的不純物の一つであるSによる製造時の熱間脆性を抑止するため、0.08%以上の含有が好ましい。その上、極低炭素鋼にて強度を上昇させることに利用できる。また、ある程度含有させる方がめっき被膜/鋼界面の密着力を増し、さらにSiの存在による不めっき発生を抑止する効果もある。とくにSiを0.1%以上含有する鋼の場合は、0.3%以上含有させるのが望ましい。ただし0.8%を超える含有は製品のプレス加工性を悪くするので、母材鋼中の望ましいMnの含有量範囲は0.08~0.8%である。

【0028】鋼中のAlは、健全な錫片を得るための脱酸剤として添加されるので不可避的に存在する。ただし多すぎると不めっきを誘発しやすいので、望ましい含有量の範囲は0.005~0.05%である。

【0029】TiおよびNbは、鋼中に存在するC、S、Nなどと結合してこれら元素を固定し、溶融めっきラインでの急熱急冷の焼鈍過程において、鋼板のプレス加工性を高め、鋼を非時効化するのに効果がある。また、ミクロ的にFeとZnの境界面を粗くする効果がある。これは、固溶Cを固定するのでC含有量を低下させたのと同じ効果が得られたためと考えられる。このような効果を得るには、どちらの元素も0.003%以上の含有が必要であるが、多すぎると鋼板の延性を悪くするので、望ましいTiまたはNbの含有範囲はいずれも0.03~0.1%である。TiまたはNbは、どちらか一方の添加でも、両方共添加してもよい。

【0030】Pの添加は、鋼板を脆化させる傾向がある。この脆化の抑止にはBの添加が好ましい。その添加

の効果を発揮させるのに望ましい含有量範囲は0.0003~0.003%である。

【0031】鋼の不可避的不純物の代表例として、SおよびNがあるが、これらは鋼板のプレス加工性を劣化させるので少なければ少ないほどよい。望ましいのは、Sでは0.02以下、Nでは0.007%以下である。

【0032】本発明の、合金化後のめっき被膜/鋼界面の十点平均粗さR_aを、Pが0.02%以上の鋼において、①式の範囲に制御することは通常の方法では容易には実現できない。これを得るために望ましいめっき工程条件の例を説明する。

【0033】(1) 溶融亜鉛めっきの連続処理工程において、鋼板が還元帯通過後めっき浴に入る直前までに、450~700°Cの温度範囲にて、20~120sの時間滞留させる。

【0034】これによって高P含有量であっても、めっき被膜除去後の鋼表面のR_aを大きくすることができる。理由は明らかでないが、Mnが鋼表面に偏析していくので、めっき後のFeとZnの境界面におけるMnの存在が、合金化反応に影響をおよぼすと考えられる。次に、

(2) Znのめっき浴中のAl濃度を重量%にて、0.12~0.17%に管理する。これによって、めっき被膜中のAl含有量を0.2~0.5%に制御できる。Al濃度が0.12%未満では、めっき被膜中の含有量が0.2%を下回るようになり、R_aが②式を満足できないようになる。また浴中Al濃度が0.17%を超えるようになると、めっき被膜除去後の鋼表面のR_aが③式を満足しなくなる、すなわち粗くなりすぎる。また、

30 (3) めっき後合金化処理をおこなう際に、合金化温度を550°C以上とし、430°Cから550°Cの温度範囲を30°C/s以上の昇温速度で急熱する。この高温への急速加熱により、鋼中のPが高くてミクロ的にFeとZnの境界面の合金化反応を不均一にし、境界面を粗くすることが可能になる。合金化の加熱温度が550°C未満、あるいは昇温速度が30°C/s未満の場合は、②式を満足するR_aが得られない。合金化の温度はとくには制限しないが、高くなるとパウダリングが甚だしくなるのであまり高くてはできない。昇温速度も上限はないが、加熱のための設備的、経済的制約の点で自ずから限界がある。高温への急速加熱が有効なのは、鋼の結晶粒内の欠陥や粒界で優先的に合金化反応が進み、めっき被膜/鋼界面の凹凸を大きくするためと思われる。

【0035】

【実施例】表1に示す化学組成の5種類の圧延ままの冷延鋼板を用い、表面をアルカリ洗浄し、露点-35°Cの水素15%を含む窒素水素混合気中にて、最高加熱温度820°Cで還元焼鈍した後、460°Cまで表2に示す条件で冷却し、その700°Cから460°Cに至る温度域での滞留時間を種々変えた。次いでAl濃度0.11~0.18%、温度460°Cの溶

融亜鉛浴に1秒間浸漬して付着量50g/m²のめっきをおこなった。続いて、昇温速度を15~65°C/sの範囲で変えて所要温度まで加熱し、所定時間保持により合金化処理をおこない、冷却して合金化亜鉛めっき鋼板とした。

各鋼板の、この還元焼鈍後の冷却、および700°C以下で*

*の滞留から、合金化終了までの製造条件をまとめて表3に示す。

【0036】

【表1】

表 1

鋼番号	化学組成(重量%) (残部: 不可避的不純物とFe)									
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	N	B
A	0.002	0.01	0.33	0.032	0.007	0.021	0.048	-	0.0027	-
B	0.003	0.11	0.45	0.046	0.009	0.029	0.012	0.015	0.0025	-
C	0.003	0.15	0.26	0.039	0.005	0.030	0.019	0.011	0.0028	0.0010
D	0.004	0.13	0.75	0.077	0.006	0.027	0.049	-	0.0030	0.0008
E	0.003	0.05	0.66	0.040	0.010	0.027	0.022	-	0.0029	-

【0037】

※※【表2】

表 2

記号	820°C(焼鈍) → 460°C(溶融亜鉛浴)までの冷却条件
I	820°C→460°C: 15°C/s.
II	820°C→700°C: 10°C/s, 700°C→460°C: 15°C/s.
III	820°C→700°C: 20°C/s, 700°C→460°C: 10°C/s.
IV	820°C→700°C: 20°C/s, 700°C→460°C: 2.5°C/s.
V	820°C→600°C: 20°C/s, 600°C(一定時間保持), 600°C→460°C: 10°C/s.
VI	820°C→500°C: 10°C/s, 500°C(一定時間保持), 500°C→460°C: 10°C/s.

【0038】

【表3】

表 3

整理番号	鋼番号	※1 焼鈍後 冷却	※2 滞留 時間 (s)	浴中 A1 濃度 (%)	合金化処理※3			被膜組成		被膜/鋼界面粗さ※4			※5 剝離 径 (mm)	摘要
					昇温速度 (°C/s)	温度 (°C)	時間 (s)	Fe (%)	Al (%)	R _e (μm)	S _w (μm)	0.0075S _w + 8.7		
1	A	I	16	0.12	15	500	15	10.8	0.02	* 6.8	225	8.4	7.1	比較例
2	A	N	96	0.12	15	550	20	12.7	0.22	* 8.0	356	9.4	5.9	"
3	A	N	96	0.12	45	550	2	9.3	0.24	8.3	158	7.9	3.5	本発明範囲
4	A	N	96	0.12	45	575	0	10.6	0.24	6.8	126	8.1	3.3	"
5	A	V	45	0.14	45	575	0	9.3	0.41	5.5	126	7.6	3.3	"
6	B	II	16	0.15	15	500	25	8.6	0.37	* 9.1	145	7.8	6.2	比較例
7	B	I	16	0.15	25	500	35	10.2	0.36	* 5.5	165	8.3	6.0	"
8	B	N	96	0.15	45	550	15	9.6	0.35	9.6	176	8.0	3.1	本発明範囲
9	B	VI	30	0.13	45	550	5	8.8	0.33	8.9	158	7.9	3.4	"
10	B	VI	60	0.13	45	550	5	8.5	0.35	9.6	185	8.1	2.8	"
11	C	III	24	0.11	65	575	1	11.5	0.18	* 5.5	198	8.2	6.5	比較例
12	C	III	24	0.11	45	550	1	10.8	0.18	* 5.7	208	8.3	6.7	"
13	C	VI	90	0.17	65	575	15	9.3	0.48	11.0	164	7.9	2.5	本発明範囲
14	C	V	60	0.14	65	575	0	8.8	0.42	9.2	137	7.7	3.2	"
15	D	V	55	0.18	65	575	15	13.3	0.55	* 12.8	220	8.4	2.9	比較例
16	D	V	250	0.15	45	550	25	11.6	0.42	* 12.8	445	10.0	3.3	"
17	D	V	55	0.15	65	575	20	10.2	0.43	10.2	240	8.5	2.6	本発明範囲
18	E	VI	55	0.13	25	500	50	10.8	0.29	* 6.3	257	8.6	6.2	比較例
19	E	III	24	0.11	65	575	0	12.5	0.19	* 5.3	328	9.2	7.5	"
20	E	III	24	0.11	45	575	0	13.3	0.19	* 5.6	403	9.7	8.5	"
21	E	V	55	0.15	65	575	10	11.0	0.45	9.2	225	8.4	3.6	本発明範囲
22	E	VI	35	0.15	65	575	8	9.8	0.40	10.7	199	8.2	2.8	"

注) * : 本発明範囲を外れることを示す。

※1: 表2参照

※2: 還元焼鈍後冷却時の700~460°Cの温度範囲における滞留時間。

※3: 昇温速度は430~550°Cの温度域での平均昇温速度。

※4: めっき被膜除去後の表面粗さ測定結果による。

※5: チッピング試験による剝離径。

【0039】得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板から試験片を切り出して、10重量%の塩酸にインヒビター（朝日化学製：イビット710N）を0.5容量%添加した液で、めっき被膜のみを溶解除去し、めっき被膜を化学分析して組成を確認した。めっき被膜除去後の鋼板は、触針式表面粗さ計（東京精密製：サーフコム554A）により55deg円錐型、先端径1μmの触針を用いて、走査距離8mm、カットオフ0.8mmの条件で表面の凹凸を計測し、粗さのパラメータR_aおよびS_aを求めた。これらの結果を表3に示した。

【0040】また、得られた鋼板の被膜の密着性を評価するため、チッピング試験をおこなった。幅70mm、長さ150mmの鋼板を切り出し、磷酸塩処理（Chemifil社製：CF168使用）した後、その上に膜厚30μmのカチオン電着塗装（PPG社製：Uniprime使用）、膜厚15μmの中塗り塗装（同社製：エポキシエスチル系塗料使用）および膜厚45μmの上塗り塗装（同社製：アクリル・エナメル系塗料使用）を順次施した。SAE-J400の規定に準拠したグラベロメーターを用いて、JIS-A5001に規定される道路

用碎石をこの塗装試験片に吹きつけた後、テープ剥離をおこなって被膜の剥離痕を観察した。この場合、1枚の試験片において剥離痕をその最大のものから順に5個選び、痕径を測定して平均した。これらの結果も併せて表3に示す。

【0041】これらの結果の比較からわかるように、めっき被膜除去後の被膜／鋼界面粗さが本発明の規定する範囲を満足する鋼板は、その範囲を外れるものに比較して、塗装後のチッピング試験における剥離径が小さく、めっき被膜の密着性が優れている。なお、整理番号15および16は、チッピング試験における剥離径が小さく、被膜密着性は良好であるが、被膜／鋼界面の粗さが甚だしく、塗装後表面の鮮映性が劣るものであった。

【0042】

【発明の効果】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、母材がPを含む高強度の鋼板であり、しかも被膜の密着性の優れたものである。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、前述の幅広い用途、特に自動車用に活用できる。